

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

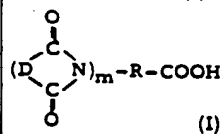
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0040760

APR 1978

37505A/21 A41 E13 TEIJ 28.09.76
 TEIJIN KK *JS 3040-760
 28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-26, 48
 Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prepd. by
 reacting unsatd. imido-carboxylic acid with polyol

New process for producing unsatd. imidoesters comprises
 (1) reacting ≥ 1 species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic
 acids of formula (I) and/or their esters with ≥ 1 species of
 polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B)
 with ≥ 1 species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming
 derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = divalent
 organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is ≥ 1).



The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.

In (I), D includes   $-\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$,

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$ and $-\text{CCl}=\text{CCl}-$, and R can be explained by the

A(1-B3, 1-C1) E(6-D3, 6-D13, 7-D2, 7-D3).

corresp. aminocarboxylic acids of formula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_p\text{-CO-OH}$ (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethylol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)₂, PhCl, Ph(Cl)₂, PhNO₂, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds.

(5pp52)

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-40760

⑪Int. Cl.²
C 07 D 209/48

識別記号

⑫日本分類
16 E 33

庁内整理番号
7009-44

⑬公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭不飽和イミドエステル類の製造法

⑮特 願 昭51-115365
⑯出 願 昭51(1976)9月28日
⑰発 明 者 稲田博夫
日野市旭ヶ丘2-33-14
同 岩田薫

日野市多摩平3-18-4
⑱発 明 者 吉田二司
日野市多摩平3-5-18
⑲出 願 人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地
⑳代 理 人 弁理士 前田純博

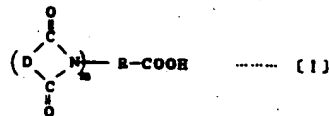
明 細 書

1. 発明の名称

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

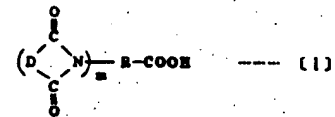
1. 一般式(1)



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン基または炭素二重結合を含む〕
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式(1)



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン基または炭素二重結合を含む〕
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性熱硬化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイミド系樹脂等が知られている。特にマレイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成製品、化粧板、積層板、エナメルワニス、含浸ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主鎖にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える試料として特に有用である。

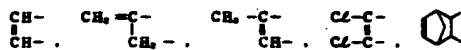
本発明者は、この種を末端にマレイミド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく創意研究の結果本発明に到達したものである。



即ち本発明は、

1. 一般式〔I〕

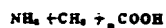
で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明田ともいう〕である。

本発明田及び田において(A)成分と用いられる化合物は一般式〔I〕で表わされる不飽和イミドカルボン酸そのエステルである。一般式〔I〕におけるDとしては、例えば



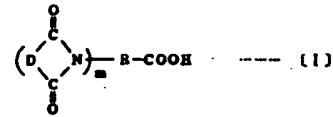
及び  等があげられ、特に  が好ましい。

一般式〔I〕におけるBとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



(但し、pは1~20の整数)

で示されるp-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-p-アミノ安息香酸、4-アミノノ



(但し、式中Bは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む1個の有機基、mは1以上の整数を示す。)

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明田ともいう〕、及び

2. 一般式〔I〕



(但し、式中Bは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む1個の有機基、mは1以上の整数を示す。)

ナリシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばm-アミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、4-アミノ-4'-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

本発明田に用いられる(A)成分としては、一般式〔I〕で示されるイミドカルボン酸の他にそのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1~4のアルキルエステル、あるいは不活性有機基で置換されていてもよい炭素数5~15のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、sec-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等のアリールエステル等があげられる。

(A)成分としては、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる組成成分あるいは組成成分との反応に關し而反応等を供をわな
いので好ましい。殊にフェニルエステルが好ま
しく用いられる。

本発明において組成成分として用いられるポリ
オールとしては、例えばエタレングリコール、
プロピレングリコール、トリメタレングリコー
ル、テトラメタレングリコール、ペンタメタレ
ングリコール、ネオペンタレングリコール、ヘ
キサメタレングリコール、デカメタレングリコ
ール、シクロヘキサングリコール、ジエタレ
ングリコール、グリセリン、トリメタロールブ
ロペン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ある
いは環状族のポリオール；例えばエービス
(4-ヒドロキシフェニル)プロペン、エー
ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ
ン、4-ヒドロキノン等の芳香族ポリオール；例
えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシア
レート等の複素環含有ポリオール等を挙げる
ことができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジ
フェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、
フタリルテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペン
タンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナ
フタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリ
ット酸無水物等の酸無水物を挙げることができ
る。例、これらポリカルボン酸及びそのエステル
形成性誘導体は本なる例示にすぎず、例えば
分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキ
サジアゾール結合、ペンツイミダゾール結合、
ベンゾオキサゾール結合、トリアゾール結合等
を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成
性誘導体も同様に使用することができる。

本発明の方法に従う反応の態様は大きく
次の如くになる。

- ① ①組成成分及び②組成成分、或いは①、②及び③の
三成分を同時に加熱反応せしめる〔本発明Ⅲ〕
或いは本発明Ⅳ〕。
- ② ①組成成分と②組成成分とを予め反応せしめ、次い
て③組成成分を添加し反応せしめる〔本発明Ⅲ〕。

これらのポリオールは既述の例示であり、他
にも例えばエービス-ジメタロール-エービスヒドロ
キシエチルヒダントインの如き分子中にヒダント
イン結合を有するものやその他イミド結合、
オキサジアゾール結合、ペンツイミダゾール結
合、ベンゾオキサゾール結合、トリアゾール結
合等を分子中に有するポリオールも同様に使用
することができる。

本発明において組成成分として用いられるポ
リカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、
イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフ
エニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボ
ン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフ
エニルエーテルジカルボン酸、トリメレン酸、
トリメリット酸、シクロヘキサンジカルボン酸、
セバチン酸、ダジピン酸等を挙げられる。本発
明においては、~~ポリカルボン酸のエステル誘導体~~
誘導体も好ましく用いられる。かかる誘導体とし
ては酸ハライド、アルキル或いはアリールエス
テル、或いは例えばジトリメリット酸ジ無水物、

これらの反応は通常150〜300℃で、常圧
あるいは減圧下いずれかの成分の融点下あるいは
不活性溶媒、例えばトルエン、キシレン、タ
ロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベン
ゼン、クレゾール等の溶媒下に行なわれる。

反応に關しては、触媒が好ましく用いられ、
例えばLi, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co,
Ti, Sb, Sn, Pb, Cu, B或いはこれらの化合物
が用いられる。

本発明において、①組成成分としてイミドカルボ
ン酸を用い、②組成成分として①の反応生成物であるアリ
ールエステルに反応せしめると劣る。しかし、その代
にはジフェニルカーボネート③の添加がアリール
カーボネートをカルボン酸に對しては、乃至は
それ以上併用すると反応が促進されるので好ま
しい。

本発明により得られる不飽和イミドエステル
は用途の如くラジカル的に或いはポリアミン
とのマイケル付加あるいはその他の手段により
硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

ステルイミド系樹脂に酸化できる。この樹脂は
成製品、エマルジョン、フィルム、含浸ワニ
ス、接着剤等の有用な用途に広く用いることが
できる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」は
すべて「重量部」である。

実施例 1

ジメチルテレフタレート 17.6 部、エタレン
グリコール 6.3 部、トリス(ノ-ヒドロキシエ
タール)イソシアエレート 0.9 部、ナニウムテ
トラブトキシド 0.03 部を攪拌機付反応器に
仕込み、150~240℃に加熱し、反応によ
つて生成するメタノールを系外に除去せしめつ
つ反応せしめた。反応生成物のメタノールが溜
出してから反応物を攪拌機付反応器に移し、
反応温度を 250℃に加熱し、反応圧を 0.5 mm Hg と
なる様にし、更に 3 分間反応せしめた。次に α -
マレイミド安息香酸フェニル 0.9 部を添加し反

フェニルメタン 2.4 部を添加し 250℃で 15
分加熱すると酸化し、耐熱性の優れた樹脂を与
えることがわかった。

実施例 2

攪拌機付反応器にイソフタル酸ジフェニル
2.8 部、 α -マレイミド安息香酸フェニル
1.17 部、エタレングリコール 6.3 部、ベン
ジエリスリトール 1.2 部、ナニウムテトラ
ブトキシド 0.07 部を仕込み、250℃で常圧
下 30 分、次いで系内を数々に減圧とし、15
分後に約 0.5 mm Hg の絶対圧として更に 15 分
反応せしめ、軟化点 100~110℃での透明の
イミドエステルを得た。この反応生成物 10 部
に対し 1.2 部の α -ジアミノジフェニルエー
テルを添加し、200℃で 1 時間加熱したとこ
ろ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

実施例 3

α -マレイミド安息香酸 0.51 部、トリス

特開 昭 53-40760 (4)

反応圧を 250℃に下げ、常圧下 15 分、次い
で系内を 10 分後に絶対圧約 0.5 mm Hg とする
様に数々に減圧し、更に 3 分間反応せしめた。
得られたイミドエステル化合物は軟化点 95~
100℃であり透明であつた。該イミドエス
テル化合物 10 部に α -ジアミノジフェニルメ
タン 1.0 部を混合し、200℃にて 1 時間加熱
したところ反応物は酸化し耐熱性の優れた樹脂
が得られた。

実施例 4

α -マレイミド安息香酸フェニル 0.9 部、
5-ジメチル-1,3-ビス(ノ-ヒドロキシ
エタール)ヒダントイン 3.16 部、酢酸亜鉛 0.01
部を攪拌機付反応器に仕込み、250℃で常
圧下 30 分、次いで 15 分後に絶対圧約 0.5 mm
Hg とする様に数々に減圧し、更に 15 分間反
応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟
化点 90~95℃で透明であつた。このイミ
ドエステル化合物 10 部に対し α -ジアミノジ

ドロキシエタールイソシアエレート 2.61 部、ジ
フェニルカーボネート 7.06 部、ナニウムテ
トラブトキシド 0.03 部、及び α -クレゾール
1.0 部を攪拌機付反応器に仕込み、 α -
クレゾールの温度下 4 時間反応せしめた。次
に反応物を実施例 2 と同様の反応器に移し α -
クレゾールを蒸出した後、実施例 2 と同様に反
応せしめたところ軟化点 95~105℃での透明
のイミドエステル化合物が得られた。

実施例 5

ジメチルテレフタレート 18.4 部、エタレン
グリコール 6.3 部、ネオペンタレンジリコール
1.64 部、酢酸カルシウム 0.02 部を攪拌機付
反応器に仕込み、150~230℃に加熱し
はだ熱生成物のメタノールが溜出するまで反応せ
しめた。次に反応物を攪拌機付反応器に移し、
 α -(2,6-エンドメタレン-1,2,3,6-テ
トラヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル 2.3
部を添加し 250℃で常圧下 30 分、次に系内を